(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. CI.

(11) 공개번호

특2002-0067046

CO3C 25/26

(43) 공개일자

2002년08월21일

(21) 출원번호(22) 출원일자

10~2002~7008146 2002년06월22일

, ___ 번역문제출일자 2002년06월22일

(86) 국제출원번호

PCT/NL2000/00928

(87) 국제공개번호

WO 2001/47823

(86) 국제출원출원일자

2000년 12월 18일

(87) 국제공개일자

2001년07월05일

111

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀랜드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 아랍에머리트 안티구아바부다 코스타리카 도미니다연방 알제리 모로코 탄자니아 남아프리카 벨리즈 모장비크 그레나다 가나 강비아 크로아티아 인도네시아 인도 시에라리온 유고슬라비아 집바브웨 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드우간다 시에라리온 가나 강비아 집바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쏘적도기네

(30) 우선권주장

09/471,694 1999년12월23일 미국(US)

(71) 출원인

(72) 발명자

디에스엠 엔.브이

네델랜드왕국 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

머피에드워드조지프

미국일리노이주야링톤하이츠사우스미첼742

자호라에드워드폴

미국일리노이주네이퍼빌월터레인115601

코스터-무르낸시루이스

미국일리노이주오로라빌리지그린드라이브2676아파트먼트에이2

에반스글렌제프리

. . 1 1 1 i

미국일리노이주캐롤스트림레드힐트레일582아파트먼트2디

(74) 대리인

김명신, 이기성, 윤여강

심사청구 : 없음

(54) 광학섬유 코팅 조성물

1 111

명세서

기술분야

본 발명은 광학섬유 코팅 조성물, 특히 실리콘-함유 이형제를 포함하는 광학섬유 코팅 조성물과, 상기 조성물로 피복된 광학섬유에 관한 것이다.

배경기술

광학 유리 섬유는 유리섬유카 노에서 연신에 의해서 제조된 직후 1차 코팅재를 함께 형성하는 두개 또는

그 이상의 중첩된 방사선-경화성 코팅재로 피복된다. 광학 유리 성유와 직접 접촉하는 코팅재는 '내부 1차 코팅재'라고 하고, 덮어씌운 코팅재는 '외부 1차 코팅재'라고 한다. 몇가지 문헌에서, 내부 1차 코 팅재는 또한 간단히 '1차 코팅재'라고 하고, 외부 1차 코팅재는 '2차 코팅재'라고 한다. 내부 1차 코팅 재는 외부 1차 코팅재보다 더 연질이다.

단층 코팅재('단일 코팅재')는 또한 광학 섬유를 피복하는데 사용될 수 있다. 단일 코팅재는 보통 연질의 내부 1차 코팅재와 경질의 외부 1차 코팅재 성질들의 중간의 성질(예를들면, 경도)을 갖는다.

상대적으로 연질의 내부 1차 코팅재는 미세굽힘(microbending)에 대해 저항성을 갖는다. 미세굽힘에 의해서 피복된 광학 섬유의 신호전달 능력을 감쇠시키므로, 바랑직하지 않다. 경질의 외부 1차 코팅재는 피복된 섬유가 리본이 되거나 및/또는 케이블이 되는 경우에 겪을 수 있는 핸들링력(handling force)에 저항성을 제공한다.

광학섬유 코팅 조성물이 내부 1차 코팅재, 외부 1차 코팅재 또는 단일 코팅재일지라도, 광학섬유 코팅 조성물은 통상 경화전에 액체 에틸렌계-불포화된 매질에 용해되거나 또는 분산된 폴리에틸렌계-불포화된 단량체 또는 올리고머 및 광개시제를 포함한다. 상기 코팅 조성물이 전형적으로 액체 형태의 광학섬유 에 첨가되고, 화학 방사선에 노출되어 경화시킨다.

다채널 전달을 위해서, 다수의 피복된 광학섬유를 포함하는 광학섬유 조립체가 사용되어진다.

광학섬유 조립체의 예로는 리본 조립체 및 케이블을 포함한다. 전형적인 리본 조립체가 다수의 평행하 게 배향된 개개의 피복된 광학섬유와 매트릭스 물질을 결합시킴에 의해서 제조된다. 상기 매트릭스 물 질은 일직선상으로 개개의 광학섬유를 고정하고, 취급 및 설치동안 상기 섬유를 보호하는 기능을 갖는 다. 종종 상기 섬유는 '테이프-형상' 리본 구조체로 배열되며, 보통 약 2 내지 24개의 섬유를 포함하는 명편한 가닥 형태의 구조를 갖는다. 용도에 따라서, 다수의 리본 조립체가 조합되어 몇개에서 약 1000 개 미만의 피복된 광학섬유를 갖는 케이블이 될 수 있다. 리본 조립체의 예로는 공개된 유럽특허출원 제194891호에 개시되어 있다. 다수의 리본 조립체가 케이블에서 함께 조합될 수 있으며, 이는 미국특허 제4,906,067호에 개시되어 있다.

'리본 조립체'라는 용어는 상기에 기술된 테이프-형상의 리본 조립체 뿐만아니라, 광학성유 번들을 포함한다. 광학성유 번들은 예를들면 다수의 다른 광학성유에 의해서 둘러싸인 적어도 하나의 중심 성유를 갖는 실질적으로 원형배열될 수 있다. 선택적으로 상기 번들은 사각형, 사다리꼴 등과 같은 다른 단면의 형태를 가질 수 있다.

광학섬유 조립체에 유리 또는 최근 사용되는 플라스틱 어떤 것이 사용되던지 피복된 광학섬유(또는 도파관)가 개개의 피복된 광학섬유의 식별을 용이하게 하기위해서 착색될 수 있다. 전형적으로 광학섬유가 외부 착색된 층으로 피복될 수 있으며, 이는 잉크 코팅재라 하며, 또는 선택적으로 착색제가 외부 1차 코팅재에 첨가되어 목적하는 색상을 부여시킨다.

전형적으로, 광학섬유 리본 조립체 또는 케이블의 매트릭스 물질이 개개의 피복된 섬유에서 분리되어 두 개의 케이블을 분할하거나, 또는 섬유를 입력 또는 출력에 연결하는데 용이하다. 상기 매트릭스 물질이 외부 1차 코팅재 또는 섬유의 착색된 잉크 코팅재상에 영향을 주지 않거나 또는 거의 주지않고 피복된 섬유로부터 제거될 수 있다. 매트릭스 물질의 양호한 제거성(removability)은 색상 코드된 섬유의 육안식별이 용이할 뿐만아니라, 제거공정동안 도파관을 손상시키지 않는다.

그러므로, 실리콘-함유 화합물의 특정 형태가 색상 피복된 광학섬유로부터 리본의 매트릭스 물질의 제거성을 향상하기위해서 착색층 및/또는 매트릭스 물질내 포함되는 것이 제시되어 있다. 예를들면 미국특허 제4,828,349호에서는 다핵 광학섬유 단위체가 개시되어 있으며, 각 광학섬유 요소가 박리층으로 피복되고, 리본 또는 케이블로 커버층을 결합시킨다. 각 광학섬유의 박리층은 자외선으로 경화되거나 또는 열경화성 플루오로카본 수지 또는 자외선 경화되거나 또는 열경화성 실리콘 수지를 포함한다.

미국특허 제5,621,838호에서는 광학섬유 단위체로 피복된 다수의 섬유를 개시하고 있으며, 각각의 피복 된 광학섬유는 최외부 층으로 착색층을 가지며, 번들링 또는 매트릭스층으로 피복된다. 피복된 섬유 및 매트릭스층상에 착색층들은 본 발명이 출원될 당시 당분야에 공지되어 있는 실리콘 수지 또는 오일 또는 플루오로수지 또는 플루오로-오일로 이루어진 이형제를 포함한다.

일본 공개 특허 H1-152405에서는 평편하게 배열된 다수의 광학 코어 와이어가 단일 단위체로 피복되는 광학섬유 테이프형 코어를 개시하고 있다. 각각의 광학섬유 코어 와이어가 자외선으로 경화된 수지로 피복되고, 그의 최외부 총으로 착색층을 갖는다. 상기 착색층은 유기 폴리실록산 화합물을 포함하여, 매트릭스 코팅재의 제거성을 개선하였다. 상기 유기 폴리실록산 화합물은 적어도 하나의 작용기를 포함 한다.

실리콘계 이형제를 포함하는 잉크 조성물이 당분야에 사용되며, 전반적으로 만족스럽지는 않다. 실리콘이형제, 특히 UV 경화 조건에서 반응하지 않는 것은 시간이 경과함에 따라 리본 조립체에서 이동하는 것을 발견하였다. 이동(migration)은 광학섬유상에서 최외부 코팅재로, 예를들면 외부 1차 코팅재 또는 잉크 코팅재로부터 매트릭스 물질의 이형성을 변형하며, 이는 바람직하지 않다. 실리콘 이형제는 특히실리콘 이형제가 마감된 잉크 조성물에 첨가되는 경우 잉크 조성물내 색소 분산의 안정성을 손상시켜서 색소 응고를 일으킨다고 알려져 있다. 또한 실리콘 이형제는 라인 속도를 느리게 하고, 잉크 조성물의 경화속도를 감소시킴에 의해서 광학섬유 리본의 제조 효율성을 떨어뜨릴 수 있다.

다수의 광학섬유가 리본 조립체로 형성되는 경우 리본 조립체의 매트릭스 물질이 쉽게 잉크 조성물에서 제거되는 광학섬유 코팅 조성물 및 잉크 조성물을 제공하려는 종래의 노력에도 불구하고, 매트릭스 물질 의 이형성을 개선하고, 이형제가 마감된 잉크 조성물에 첨가되는 경우 조차도 잉크 조성물에서 색소 분 산액의 안정성을 개선하며, 광학섬유 리본의 제조효율 및 제조속도를 향상시킬 수 있는 잉크 조성물용의 신규한 이형제가 요구되고 있다.

-발명의-요약

111:

1 111

.

1 1 1

1 1 1

본 발명은 2차 및 3차 아미노 실리콘-함유 화합물이 잉크 베이스 조성물, 잉크, 외부 1차 코팅재, 단일 코팅재, 완충물질 및 매트릭스 물질을 포함하는 광학성유 분야에서 코팅재로 전형적으로 사용되는 방사 선 경화성 조성물에 첨가될 수 있고, 사용분야에서 요구되는 경우 다른 것으로부터 인접한 코팅재를 분 리시킬수 있음을 발견하였다. 2차 및 3차 아미노 실리콘-함유 화합물은 잉크 베이스와 상용성을 가지 며, 마강된 잉크 조성물과도 상용성을 가지며, 실리콘-함유 첨가제가 마강된 잉크에 후에 첨가되는 경우 조차도 잉크 베이스 및 잉크 조성물 양쪽에서 우수한 색소 분산 안정성을 보인다. 2차 및 3차 아미노 첨가제는 바람직하게도 변색되지 않으며, 리본 구조체내 크게 이동하는 경향이 없어서 시간이 경과함에 따른 이형성의 변화를 피할 수 있다.

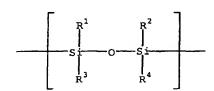
발명의 상세한 설명

본 발명에 따르면, 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-항유 이형제를 포함하는 광학섬유 코팅 조성물이 제공된다. 또한 2차 및 3차 아미노 실리콘-함유 이형제가 목적하는 바와 같이 광학섬유 코팅 조성물에 포함될 수 있다는 것은 당분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해서 인식될 수 있다. 본 발명에 따른 실 리콘-함유 이형제를 사용함에 의해서 피복된 광학섬유상에서 두개의 인접한 총의 제거성 또는 분리성을 용이하게 한다.

본 발명에 따른 이형제가 잉크 베이스 조성물, 예를들면 착색되지 않은 조성물에 사용되어, 예를들면 색소, 염료 등으로 후에 착색된다. 유사하게, 본 발명의 이형제가 잉크 조성물, 즉 목적하는 착색제를 포함하는 조성물에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 광학섬유상에 착색된 코팅재에 2차 또는 3차 아미노실리콘-함유 이형제의 첨가는 착색된 코팅재로부터 리본 매트릭스 물질의 제거성 또는 분리성을 도와준다. 이와같이, 본 발명의 잉크 조성물로 피복된 광학성유가 리본화되는 경우, 상기 섬유로부터 리본 물질의 제거는 예를들면 원하지 않는 매트릭스 물질이 각 광학섬유상에 착색 코팅재가 유지되는 동시에 착색된 코팅재로부터 벗길 수 있는 연결작업을 용이하게한다. 여기에 기술된 이형제는 외부 1차 코팅재에서, 단일 광학섬유상에 코팅재로서 사용되는 완충물질에서, 단일 코팅재에서 및 매트릭스 물질에서 사용될 수 있다.

2차 및 3차 아미노 실리콘-함유 이형 청가제의 많은 변형체가 본 발명의 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 이치환된 디실록산 및 폴리 이치환된 실록산의 2차 및 3차 아미노 유도체는 본 발명에 따른 목적하는 실리콘-함유 청가제이다. 유용한 것으로 발견된 실리콘-함유 이형 첨가제는 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 화합물이다:

화학식 1



(상기 화학식 1에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 같거나 또는 다를 수 있으며, 각각은 지방족 또는 방향족 탄화수소이다.)

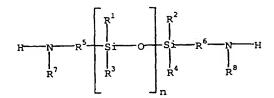
 R^1 내지 R^4 중 어느 하나 일 수 있는 지방족 탄화수소의 예로는 1 내지 약 20개의 탄소원자, 바람직하게 1 내지 약 8개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 4개의 탄소원자의 알킬기이다. 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필 등을 포함한다. R^1 내지 R^4 중 어느 하나 일 수 있는 방향족 그룹의 예로는 페닐 및 페닐 유도체이다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 은 알킬 및 방향족인 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물의 예로는 디페닐 디메틸실록산, 예를들면 Rhone-Poulenc에서 시판되는 미라실(Mirasil) DPDM이다.

디메틸 디실록산 실리콘-함유 첨가제가 하나의 바람직한 구체예로서 사용된다. 본 발명의 광학섬유 조성물에 유용한 디메틸 디실록산 실리콘-함유 첨가제의 예로는 에폭시시클로헥실에틸 디메틸 디실록산의 2차 및 3차 아미노 유도체이다.

본 발명의 광학섬유 조성물에 유용한 2차 및 3차 아미노 폴리 이치환된 실록산은 하기 화학식 2의 α ,ω -아미노유기작용기 폴리 이치환된 실록산이다:

. . . .

화학식 2



1 111

(상기 화학식 2에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 은 상기에서 정의한 바와 같으며, n은 약 5 내지 약 50의 정수, 바람직하게는 약 10 내지 약 35의 정수이다.)

상기 치환체 R^5 및 R^6 은 본 발명에서 크게 중요하지 않다. R^5 및 R^6 각각은 같거나 또는 다를 수 있다. R^5 및 R^6 은 전형적으로 실리콘-함유 첨가제의 일부를 형성하여, 목적하는 이형성을 이루기위해서 분자량을 충분히 높게 화합물의 분자랑을 증가시키고, UV-경화성 조성물에서 실리콘-함유 화합물을 가용성으로 만든다. 바람직하게 R^5 및 R^6 각각은 알콕시 또는 개환된 에폭시로, 가령 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 더 바람직하게는 그의 반복 단위체이다. 상기 물질은 실리콘-함유 화합물과 UV-경화성 조성물에서 사용되는 성분과의 상용성을 향상시켜서 바람직하다. 통상 R^5 및 R^6 은 14-500 사이의 분자량을 갖는다.

상기 치환체 R^7 및 R^8 은 본 발명에서 중요하지 않으며, 같거나 또는 다를 수 있다. 통상 R^7 및 R^8 은 지방 쪽 또는 방향족 탄화수소일 수 있다. 바람직하게, R^7 및 R^8 각각은 입체장애된 그룹으로, 가령 적어도 3개의 탄소원자를 갖는 가지형 알킬기, 긴사슬 지방족기 또는 고리지방족 또는 이종고리 탄화수소이다. 알킬, 고리지방족 및 방향족 탄화수소가 또한 예를들면 알킬, 알케닐, 히드록실, 카복실 또는 카보닐기 등으로 치환될 수 있다. 가지형 알킬기의 예로는 이소프로필, t-부팅, 이소펜팅 등을 포함한다. 설명을 위해서 고리지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 예로는 시클로펜팅, 시클로렉실, 페닐, 톨루일 등을 포함한다. 이종고리 탄화수소의 예로는 푸란, 티오펜, 옥사졸, 타아졸, 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린등을 포함한다. 장애된 기는 또한 12개 이상의 탄소원자, 바람직하게는 12~32개의 탄소원자의 긴사슬지방산일 수 있다.

바람직한 α,ω-아미노유기작용기 폴리 이치환된 실록산은 상기 화학식 2의 구조를 갖는 α,ω-아미노 유기작용기 폴리디메틸 실록산이다. 상기 화합물에서 작용기는 2차 아미노기이고, 상기 화합물은 2개의 작용기를 갖는다. 상기 화합물 중 하나(첨가제 A)는 부가적으로 약 10개의 반복 단위체, 예를들면 n≒10, 약 3%의 질소함량, 약 460의 아민의 중량에 상응하는 유효수소, 25℃에서 약 10mPa.s의 점도 및 25℃에서 약 0.93g/때의 비중을 갖는 것을 특징으로 한다. 다른 화합물(첨가제 B)는 약 30개의 반복단 위체, 예를들면 n≒30, 약 1.2의 질소함량, 약 1,160의 아민의 중량에 상응하는 유효수소, 25℃에서 약 35mPa.s의 점도 및 25℃에서 약 0.96g/때의 비중을 갖는 것을 특징으로 한다.

2차 아미노 실리콘-항유 이형제를 사용하는 것이 바람직하다. 2차 아미노 실리콘-항유 이형제는 변색되지 않으며, 시간이 경과함에 따라 조성물내 이동이 없으며, 바람직한 이형특성을 제공한다.

조성물에서 포함되는 2차 또는 3차 아미노 실리콘-함유 제제의 양은 중요하지 않다. 상기 실리콘-함유 첨가제가 목적하는 이형성, 박리성 및 분리성을 이룰 수 있도록 충분한 양으로 첨가되며, 특정의 광학섬 유 조성물에 첨가되는 정확한 양은 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해서 쉽게 결정될 수 있다. 예를들면 실리콘-함유 첨가제는 조성물의 약 0.1wt.% 내지 약 10wt.%, 바람직하게는 조성물의 약 0.5 wt.% 내지 약 5wt.%, 더 바람직하게는 조성물의 약 1wt.% 내지 약 4wt.%로 포함된다.

본 발명에 따른 잉크 조성물은 비반응성 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 잉크 조성물과는 달리 실리콘-함유 첨가제의 변색을 최소화하거나 또는 피할 수 있는 경향이 있으며, 잉크 피복된 광학성유로 제조된리본 조립체에서 실리콘-함유 첨가제의 이동성을 최소화하거나 또는 피할 수 있는 경향이 있다. 본 발명의 잉크 조성물은 이전에 공지되어 있는 실리콘-함유 첨가제를 갖는 조성물보다 더 빠른 라인 속도에서 광학성유로 첨가될 수 있다. 따라서, 배출속도가 향상되었다.

유익하게, 본 발명의 잉크 조성물은 리본 조립체에서 매트릭스 물질로부터 우수한 이형성을 나타내며, 외부 1차 코팅재에 양호한 부착성을 유지한다. 이들은 또한 우수한 MEK 저항성 및 브레이크아웃(breakout)을 나타낸다. 이와같이 본 발명의 잉크 조성물로 착색된 섬유로 제조된 리본 조 립체가 상기 분야에서 적당하며, 매트릭스 물질이 연속 작업을 위해서 제거되며, 연결용 착색된 섬유의 식별을 용이하게하기위해서 노출된 착색된 섬유만 남는다.

본 발명의 코팅 조성물은 유리 또는 플라스틱 도파관을 피복하는데 사용될 수 있는 모두 방사선-경화성, 광학섬유 코팅 조성물에 사용될 수 있다.

다양하게 사용될 수 있는 적당한 방사선-경화성 조성물의 예로는 미국특허 제4,624,994호, 제4,682,851호, 제4,782,129호, 제4,794,133호, 제4,806,574호. 제4,849,462호, 제5,219,896호 및 제5,336,563호에 개시되어 있는 것을 포함한다. 상기 조성물은 본 발명에 따른 잉크 베이스 및 잉크 조성물내 방사선-경화성 운반체 시스템으로 재배합되고 이용될 수 있다.

내부 1차, 외부 1차, 잉크 베이스 및-잉크-방사선-경화성 조성물은 화학 방사선에 노출되는 경우-중합화-

1 111

.

1 1 4 4 .

할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 하나 이상의 방사선-경화성 올리고머 또는 단량체를 포함한다. 적당한 방사선-경화성 올리고머 또는 단량체는 현재 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 잘 알려져 있다.

보통, 사용되는 방사선-경화성 작용기는 에틸렌계 불포화기이고, 라디칼 중합화 또는 양이온 중합화를 통해서 중합화할 수 있다. 적당한 에틸렌계 불포화기의 특정 예로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스 티렌, 비닐에테르, 비닐 에스테르, N-치환된 아크릴아미드, N-비닐 아미드, 말레이트 에스테르 및 푸마 레이트 에스테르를 포함하는 기가 있다. 바람직하게, 상기 에틸렌계 불포화기가 아크릴레이트, 메타크 릴레이트, N-비닐 또는 스티렌 작용기를 포함하는 기에 의해서 제공된다.

보통 사용되는 다른 형태의 작용기로는 예를들면 에폭시기, 또는 티올-엔 또는 아민-엔 시스템에 의해서 제공된다. 에폭시기가 양이온 중합화를 통해서 중합화하는 반면, 티올-엔 및 아민-엔 시스템은 라디칼 중합화를 통해서 중합화된다. 예를들면 상기 에폭시기가 단일중합화될 수 있다. 티올-엔 및 아민-엔 시스템에서, 예를들면 중합화가 알릴 불포화기를 포함하는 그룹과 3차 아민 또는 티올을 포항하는 그룹 사이에서 일어날 수 있다.

잉크 베이스 및 잉크 조성물에 있어서, 올리고머내 존재하는 방사선-경화성 작용기의 바람직하게 적어도 약 80 mole%, 더 바람직하게 적어도 약 90mole%는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 N-비닐이다.

일-, 이-, 삼-, 사- 및 그 이상의 작용기를 갖는 올리고머의 혼합물이 사용되어, 목적하는 성질의 발란 스를 이룰 수 있으며, 작용기는 올리고머내 존재하는 방사선-경화성 작용기의 수를 나타내는 것이다.

상기 올리고머는 보통 상기 방사선-경화성 작용기가 결합되는 탄소-함유 주사슬 구조를 포함한다. 예를 들면 상기 올리고머는 하기 식에 의해서 나타낼 수 있다:

R-X-R: 또는

R-L-X-L-R

상기에서 R은 방사선-경화성 작용기이고, X는 탄소-함유 중합체 주사슬, 방향족기를 포함하는 성분 또는 그의 조합체이며, L은 연결기이다.

상기 탄소-항유 주사슬의 크기는 목적하는 분자량을 제공하는 것으로 선택되며, 연결기가 올리고머내에 포함된다면, 상기 주사슬의 선택은 제한 그룹(L)을 고려해야한다. 상기 올리고머의 수평균분자량은 약 200 내지 약 30,000, 바람직하게 약 500 내지 약 7,000, 더 바람직하게 약 1,000 내지 약 5,000이다.

적당한 탄소-함유 중합체 주사슬의 예로는 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카 보네이트, 알키드 또는 그의 혼합물의 중합체 주사슬을 포함한다.

또한, 예로서, 상기 올리고머의 탄소-함유 주사슬은 방향족기 및 개환 에폭시기 또는 알콕시기를 포함할 수 있다.

방향족기가 예를들면 비스페놀 단위체, 예를들면 비스페놀 A에서 유도될 수 있다. 적당한 올리고머가 당분야의 통상의 지식을 가진 사람에게 공지되어 있다. 바람직한 올리고머는 아크릴레이트 작용기가 결 합되어진 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 유도체이다. 상기 올리고머의 상업적으로 이용할 수 예로는 CN-120(Sartomer)이고, 약 500의 분자량을 가지며, 경화되는 경우 약 65℃의 Tg를 갖는다.

적당한 연결기의 예로는 알콕시 또는 개환 에폭시, 가령 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 그의 반복 단위체를 포함한다. L은 또한 우레탄 또는 우레아 연결기일 수 있다.

바람직한 올리고머의 다른 예로는 약 500 내지 약 5000의 분자량을 갖는 3작용기 폴리에테르 또는 폴리에스테르이다. 3작용기 올리고머의 바람직한 예로는 상업적으로 시판되는 폴리우레탄 트리아크릴레이트, '올리고머 B(Oligomer B)'이고, 약 2000의 분자량을 가지며, 경화되는 경우 약 42℃의 Tg를 갖는다.

3차 아미노 실리콘-함유 이형제는 올리고머일 수 있고, 바람직한 구체예에서, 중간 연결기를 사용할 수 있다. 상기 올리고머 이형제는 하기 일반 구조식에 의해서 나타낼 수 있다:

R-L1-A-L2-R

상기에서, A는 실리콘-함유 성분을 나타내고, R은 포함할 필요는 없지만 방사선-경화성 성분을 포함할 수 있는 아미노-함유기를 나타내고, 및 L_1 및 L_2 는 연결기를 나타낸다.

L₁ 및 L₂는 각각 'R' 성분과 'A'성분사이에 공유결합을 제공할 수 있는 특정의 그룹일 수 있다. 여기에 기술된 내용에 근거하여, 당분야의 통상의 지식을 가진 자는 선택된 특정의 'A' 및 'R'에 대해서 어떤 연결기가 적당한지는 쉽게 이해할 수 있다.

특히, 우레탄기가 바람직하다. 우레탄 연결기는 예를들면 (i)올리고머의 광범위한 결합없이 양쪽의 올리고머 말단에서 저분자량의 디이소시아네이트 화합물과 히드록시 말단-캡된(capped) 올리고머를 연결하거나, (ii)저분자량 아민과 이소시아네이트 말단-캡된 올리고머를 연결함에 의해서 형성된다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 2차 또는 3차 아미노 실리콘-함유 이형제가 하기의 성분을 사용하여 복합 올리고머로 제조된다: 두개의 히드록시 말단기(A)를 갖는 실리콘-함유 화합물, 이소포론 디이소시아네이트(L_1 , L_2) 및 아민으로 캡된 히드록실-함유 방사선-경화성 성분. 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)는 실리콘 디올 올리고머의 양쪽 말단을 말단-캡화하고, 아민으로 캡화된 방사선-경화성 성분을 연결자리에 제공한다.

3차 아미노 실리콘-함유 이형제의 제조에서 본 발명의 구체예에 사용될 수 있는 다이소시아네이트의 예 로는 톨루엔 다이소서아네이트(TDI). 디페닐메탄 다이소시아네이트(MDI)—— 페닐렌

.

디이소시아네이트(PDI), 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트(TMXDI), 메타-크실렌 디이소시아네이트(MXDI), 비스 4,4'-(이소시아네이토시클로헥실)메탄(DES W)(HMDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(TMDI), 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(Elate 166), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산(1,3 BIC), 이량체산 디이소시아네이트(DDI-1410), 노르보덴 디이소시아네이트(NBDI), 디메틸 메타-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트(메타-TMI), HDI의 3작용기 비우렛 부가물, HDI의 이소시아누레이트 삼량체 등을 포함한다.

본 발명을 제한하지 않고, 설명을 위해서, 실리콘 우레탄은 우레탄-함유 실리콘 전구체를 형성하기위해서 이소시아네이트기와 실리콘-함유 화합물을 반응시킴에 의해서 제조될 수 있다. 그리고 상기 전구체는 2차 또는 3차 아미노-함유 화합물과 반응하여 2차 또는 3차 아미노 실리콘-함유 우레탄을 형성할 수 있다. 예를들면 히드록시 작용기 알콕시-폴리디메틸실록산이 디이소시아네이트와 반응하여 이소시아네이토기를 포함하는 실리콘-함유 우레탄 전구체를 형성할 수 있다. 그리고 실리콘-함유 우레탄 전구체는 3차 아민을 포함하는 화합물과 반응하여 아미노 실리콘-함유 화합물을 형성할 수 있다. 바람직하게, 상기 아미노 실리콘-함유 화합물은 상기 전구체의 이소시아네이토기와 반응한다. 상기 반응은 화합물에서 특정의 반응성 치환체를 통해서 일어난다.

바람직하게, 상기 2차 또는 3차 아미노 화합물은 우레탄 전구체와 반응하여 실리콘 우레탄을 형성할 수있는 히드록실기 성분과 같은 반응성 성분을 갖는다. 본 발명의 구체예에서 사용될 수 있는 2차 및 3차 아민 화합물의 예로는 가령 디메틸에탄올 아민, 디메틸 프로판을 아민, 디에탄을 아민 등의 디알킬 알콜아민과, 히드록시에틸 모르폴린, 1-에틸-3-히드록시 피페리딘 등을 포함하는 고리형 아민을 포함한다.

내부 1차, 외부 1차, 잉크 베이스 및 잉크 방사선-경화성 조성물은 또한 점도를 조절하기위해서 사용되는 반응성 희석제를 포함할 수 있다. 상기 반응성 희석제는 화학 방사선에 노출되는 경우 중합화할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 갖는 저점도 단량체일 수 있다. 보통, 저점도 희석제 단량체의 점도는 25℃에서 약 50 내지 약 500 센티포이즈이다. 광학섬유 코팅 조성물에 대한 적당한 점도의 예로는 25℃에서 약 500 내지 약 50,000센티포이즈의 범위이다. 방사선-경화성 희석제 단량체의 바람직한 양은 조성물의 전체량에 근거하여 약 5 내지 약 70중량%. 더 바람직하게는 약 10 내지 약 60중량%를 포함한다.

반응성 희석제에서 작용기는 방사선-경화성 단량체 또는 올리고머에서 사용될 수 있는 것과 같은 성질을 가질 수 있다. 바람직하게, 상기 반응성 희석제내 존재하는 작용기는 방사선-경화성 단량체 또는 올리 고머상에 존재하는 방사선-경화성 작용기와 공중합화할 수 있다. 더 바람직하게, 상기 방사선-경화성 작용기는 표면 처리된 광학성유의 표면에서 생성된 자유 라디칼과 반응할 수 있는 경화하는 동안 자유 라디칼을 형성한다.

예를들면, 상기 반응성 희석제는 아크릴레이트 또는 비닐 에테르 작용기 및 C_4-C_{20} 알킬 또는 폴리에테르 성분을 갖는 단량체의 혼합물 또는 단량체일 수 있다. 상기 반응성 희석제의 특정의 예로는 핵실아크릴레이트, 2-에틸핵실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 데실-아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-에톨핵실비닐 에테르, N-테일 포름아미드, 이소데실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 비닐-카프로락탐, N-비닐피롤리돈 등을 포함한다.

사용될 수 있는 반응성 희석제의 다른 형태는 방향족기를 갖는 화합물이다. 방향족기를 갖는 반응성 희석제의 특정 예로는 에틸렌글리콜페닐에테르 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜페닐에테르 아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜페닐에테르 아크릴레이트 및 상기 단량체의 알킬-치환된 페닐 유도체로, 가령 폴리에틸렌글리콜노닐페닐에테르 아크릴레이트를 포함한다.

상기 반응성 희석제는 또한 중합화할 수 있는 2개 이상의 작용기를 포함한다. 상기 단량체의 특정예는 C_2-C_{18} 히드로카본디올디아크릴레이트, C_4-C_{18} 히드로카본디비닐에테르, C_3-C_{18} 히드로카본 트리아크릴레이트 및 그의 폴리에테르 유사체 등으로 가령 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리메틸을-프로판트리아크릴레이트, 헥산디올디비닐에테르, 트리메틸렌글리콜디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 에 톡실화 비스페놀-A-디아크릴레이트 및 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트를 포함한다.

방사선-경화성 단량체 또는 올리고머의 방사선-경화성 작용기가 에폭시기라면, 예를들면 하기 화합물의 하나 이상이 반응성 희석제로 사용될 수 있다:

에폭시-시클로헥산, 페닐에폭시에탄, 1,2-에폭시-4-비닐클로로헥산, 글리시딜아크릴레이트, 1,2-에폭시-4-에폭시에틸-시클로헥산, 폴리에틸렌-글리콜의 디글리시딜에테르, 비스페놀-A의 디글리시딜에테르 등.

방사선-경화성 단량체 또는 올리고머의 방사선-경화성 작용기가 아인-엔 또는 티올-엔 시스템을 갖는다면, 사용할 수 있는 알릴 불포화기를 갖는 반응성 희석제의 예로는 디알릴프탈레이트, 트리알릴트리멜리테이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 및 디알릴이소프탈레이트를 포함한다.

아민-엔 시스템에서, 사용될 수 있는 아민 작용기 희석제는 예를들면 하기를 포함한다:

ullit_

트리메틸올프로판, 이소포론디이소시아네이트 및 디(메)에틸에탄올아민의 부가물, 헥산디올, 이소포론디이소시아네이트 및 디프로필에탄올아민의 부가물, 트리메틸올 프로판, 트리메틸렉사메틸렌디이소시아네이트 및 디(메)에틸에탄올아민의 부가물.

방사선-경화성 잉크 조성물은 자유 라디칼을 발생하는 광개시제를 포함할 수 있다. 적당한 자유 라디칼형 광개시제의 예로는 이에 제한되는 것은 아니지만, 이소부틸 벤조인 에테르: 2,4,6-트리메틸벤조일,디페닐포스핀-옥시드; 1-히드록시시클로헥실페닐 케톤: 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온; 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논: 퍼플루오르화 디페닐 티타노센: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온: 2-히드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온: 4-(2-히드록시에톡시)페닐-2-하드록시-2-프로필 케톤 디메톡시페닐아세토페논: 1-(4-이소프로필페닐)-2-하드록시-2-메틸프로판-1-

1 1 1 1

온: 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온: 4-(2-히드록시에톡시)페닐-2(2-히드록시-2-프로필)-케톤: 디에톡시페닐 아세토페논: (2,6-디메톡시 벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥시드 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온의 혼합물: 벤조페논; 1-프로판온, 2-메틸-1,1-(4-(메틸티오)페닐)2-(4-모르폴리닐) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

코팅 조성물에서 사용될 수 있는 다른 첨가제는 이에 한정되는 것은 아니지만, 촉매, 윤활제, 습식제, 항산화제 및 안정화제를 포함한다. 상기 첨가제는 당분야의 통상의 지식을 가진 자가 선택 및 사용할 수 있다.

단일 코팅재가 또한 사용될 수 있다. 단일 코팅재의 예로는 미국특허 제4,932,750호에 개시되어 있다. 단일 코팅재, 유사 내부 1차 코팅재는 보통 올리고머, 반응성 희석제 및 선택적 광개시제 및 첨가제를 포함한다. 종래의 외부 1차 코팅재는 미국특허 제4,472,019호에 개시되어 있는 바와 같이 본 발명의 실 시에서 사용될 수 있다.

본 발명의 잉크 베이스 및 잉크 조성물은 미국특허 제5,812,725에 개시되어 있는 바와 같이 부착 촉진제를 포함할 수 있다.

본 발명의 잉크 조성물용 착색제는 방사선-경화성 잉크 조성물을 제조하는데 적당한 특정의 색소 또는 염료일 수 있다. 상기 '색소'라는 용어는 무기 및 유기 색소 모두를 언급하는 것이다. 바람직하게, 상 기 색소는 잉크 코팅 조성물내 색소를 간단히 분산시키기위해서 색소 분산액의 형태로 사용된다. 상기 색소 분산액은 색소 분산액이 실내온도하에서 쉽게 넣을 수 있는 양으로 보통 저정도 액체로, 가령 반응 성 희석제에 분산된 하나 이상의 색소를 포함한다. 예를들면 반응성 희석제내 분산된 색소의 약 1중량% 내지 약 80중량%의 양이 적당하다는 것을 알았다. 색소 분산액은 잘 알려져 있으므로, 당업자는 여기에 기술되어 있는 내용을 근거로 본 발명에 따른 개선된 잉크 조성물을 제조하기위해서 잘 공지되어 있는 색소 분산액을 사용할 수 있다.

12개 이하의 피복된 광학 유리성유를 사용하는 리본 조립체는 서로로부터 피복된 광학성유를 적절하게 구별하기위해서 12개의 색상만이 요구된다. 그러나, 더 큰 리본 조합체에서, 12개 이상의 색상이 서로 로부터 피복된 광학 유리성유를 적절하게 구별하기위해서 사용될 수 있다. 리본 조합체를 제조하는데 보통 사용될 수 있는 12개 색상의 예로는 검정색, 백색, 황색, 청색, 적색, 녹색, 오렌지색, 갈색, 분홍 색, 옥색, 보라색 및 회색을 포함한다.

적당한 검정색 색소의 특정 예로는 카본블랙을 포함한다.

적당한 백색 색소의 특정 예로는 이산화티탄을 포함한다.

, , 1 1 1 4

적당한 황색 색소의 특정 예로는 디아릴리드 옐로우 및 디아조계 색소를 포함한다.

적당한 청색 색소의 특정 예로는 프탈로시아닌 블루, 염기성 염료 색소 및 프탈로시아닌을 포함한다.

적당한 적색 색소의 특정 예로는 안트라퀴논(레드), 나프톨일 레드, 모노아조계 색소, 퀸아크리돈 색소 및 페릴렌을 포함한다.

적당한 녹색 색소의 특정 예로는 프탈로시아닌 그린 및 니트로소계 색소를 포함한다.

적당한 오렌지색 색소의 특정 예로는 모노아조 및 디아조계 색소, 퀸아크리돈 색소, 안트라퀴논 및 페릴 렌을 포함한다.

적당한 보라색 색소의 특정 예로는 퀸아크리돈 바이올렛, 염기성 염료 색소 및 카바졸 디옥사진계 색소를 포함한다.

적당한 옥색, 갈색, 회색 및 분홍색 색소는 다른 색상을 조합함에 의해서 쉽게 제조될 수 있다. 당업자 는 다른 착색제를 조합함에 의해서 목적하는 바와 같은 특정의 색상을 형성할 수 있다.

상기 색소는 개개의 착색된 광학 유리섬유의 식별을 용이하게 하도록 확대하지 않고 볼 수 있는 색상을 제공할 수 있는 양으로 잉크 조성물에 존재할 수 있다. 상기 색소의 양은 잉크 조성물의 경화속도를 크게 강소시키고, 목적하지 않는 효과를 낼 정도로 커서는 안된다. 색소의 적당한 양은 잉크 조성물의 전체량에 근거하여 약 1 내지 약 20wt.%, 바람직하게는 약 1 내지 약 15wt%, 더 바람직하게는 약 1 내지약 10wt%인 것을 발견하였다.

바람직하게, 상기 잉크 조성물은 잉크 조성물의 전체량에 근거하여 약 1 내지 약 20중량%, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 10중량%의 양으로 적어도 하나의 광개시제를 포함한다.

상기 잉크 코팅 조성물은 피복된 광학유리에 첨가될 수 있고, 적당한 방법을 사용하여 경화될 수 있다. 적당한 방법의 예로는 미국특허 제4,629,285호에 개시되어 있으며, 참고문으로 여기에 전문이 기술되어 있다. 상기 잉크 조성물은 또한 광학유리 성유 연신 및 코팅타워상에 외부 1차 코팅재의 사용에서와 유 사한 방법으로 사용될 수 있다.

잉크 코팅재는 통상 약 3 내지 약 10 미크론의 두께이고, 신호 전달의 감쇠를 방지하기위해서 동심형이다. 그러나 소망한다면, 잉크 코팅재는 개개의 피복된 광학유리성유를 육안으로 색상을 식별하기에 적당한 특정의 형태로 사용될 수 있다. 적당한 코팅재의 예로는 데시, 도트, 라인 및 고리를 포함한다. 바람직하게 상기 잉크 코팅재는 실질적으로 동심형이다. 본 발명에 따른 잉크 코팅 조성물은 데시, 도트, 라인 및 고리와 같은 불연속적인 코팅재 뿐만아니라 실질적으로 동심형 잉크 코팅재를 제공할 수 있다.

리본 조립체가 당분야에 현재 알려져 있으며, 여기에 기술된 내용으로 당업자는 목적하는 용도로 본 발 명의 개선된 적어도 하나의 피복된 광학섬유를 포함하는 신규한 리본 조립체를 제조할 수 있도록 한다. 본 발명에 따라 제조된 신규한 리본 조립체가 통신시스템에 사용될 수 있다. 상기 통신 시스템은 전형 적으로 광학섬유, 송신기, 수신기 및 스위치를 포함하는 라본-조립체를 포함한다. 본 발명의 피복된 광 · ·

1 1 1 1

1 1 1 1 1

1 <u>111:: 11114</u>

학성유를 포함하는 리본 조립체는 통신시스템에서 기본연결단위이다. 상기 리본 조립체가 도시간에 연결과 같은 장거리 연결을 위해서 지하에 묻을 수도 있고, 또는 수중에 묻을 수도 있다. 상기 리본 조립체는 거주하는 집에 직접 연결하는데도 사용될 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 신규한 리본 조립체는 케이블 텔레비젼 시스템에 사용될 수 있다. 상기 케이블 텔레비젼 시스템은 전형적으로 광학섬유, 송신기, 수신기 및 스위치를 포함하는 리본 조립체를 포함한 다. 본 발명의 피복된 광학섬유를 포함하는 리본 조립체는 상기 케이블 텔레비젼 시스템의 기본 연결단 위이며, 통신 시스템과 같이 장거리 연결을 위해서 지하 또는 수중에 묻을 수 있거나 또는 거주자의 집 에 직접 연결하는데 사용될 수 있다.

본 발명을 제한하지 않고 설명하는 하기의 실시예에 비추어 본 발명을 추가적으로 이해할 수 있다.

실시예에서, 하기의 약어 및 명칭이 하기와 같은 화학명으로 사용된다:

올리고머 A: 비스페놀 A 에폭시 아크릴레이트 올리고머

올리고머 B: 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머

올리고머 C: 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머

PETTA: 펜타에리트리툘 테트라아크릴레이트 TMPTA: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

HDDA: 1.6-헥산디올 디아크릴레이트

IBOA: 이소보닐아크릴레이트

IPDI: 이소포론 디이소시아네이트

TMDI: 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트

DESW: 비스 4,4'-(이소시아네이토시클로헥실)메탄

BHT: 저해제

청가제 A: 상기 화학식 2의 2차 아미노 α , ω -아미노유기작용기 폴리디메틸실록산, 여기서 n = 10 첨가제 B: 상기 화학식 2의 2차 아미노 α , ω -아미노유기작용기 폴리디메틸실록산, 여기서 n = 30

첨가제 C: 950± 80의 수평균분자량을 갖는 히드록시 작용기 폴리디메틸실록산 코폴리머

첨가제 D: 2500± 250의 수평균분자량을 갖는 하드록시 작용기 폴리디메틸실록산 코폴리머

첨가제 E: 1100± 100의 수평균분자량을 갖는 아크릴레이트 말단 폴리디메틸실록산 코폴리머

광개시제 A: 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스펜 옥시드

광개시제 B: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴린 프로판-1-온

광개시제 C: 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온

광개시제 D: 아크릴레이트 벤조페논

백색 착색제: TMPTA 색소 분산액

황색 착색제: TMPTA 색소 분산액

적색 착색제: TMPTA 색소 분산액

청색 착색제: TMPTA 색소 분산액

안정화제 A:BYK Chemie 소유의 안정화 계면활성제

실시예에서 기술된 잉크 조성물로 피복된 광학섬유가 표준기술로 제조되었다. 섬유에 사용된 잉크 조성물이 600m/m에서 섬유상에서 경화되었다. 그리고 섬유가 피복된 광학섬유에 첨가되는 매트릭스 수지로 피복되고, 260m/m에서 경화된다.

여기 실시예에서 2차 또는 3차 아미노 실리콘-함유 이형제로 제조된 조성물의 광학섬유의 이형성이 하기의 방법에 따라 측정된다:

리본 브레이크아웃(Ribbon Breakout)

리본 브레이크아웃은 대략 1m의 4개 성유 리본의 가닥을 사용하여 측정된다. 상기 리본 가닥은 한손의 엄지손가락과 집게 손가락 사이에 쥐고, 잡은 부위에서 리본의 대략 ½ -1cm를 확장시킨다. 다른 손의 손톱으로 리본의 파열 또는 노출된 가장자리를 끌거나 또는 벗긴다. 브레이크아웃은 리본상에서 손톱으로 굵은 후에 매트릭스 물질이 쉽게 단편화되고. 매트릭스 물질이 확장된 부분에서 섬유를 벗겨지면 양호한 것이다. 상기 매트릭스 물질이 쉽게 단편화되지 않고, 다른 몇가지 방법에 의해서 비틀리거나 또는 깨진다면, '브레이크아웃'은 불량인 것으로 판단한다.

미드-스팬 접근(Mid-Span Access)

방사선-경화된 외부 1차 코팅 조성물의 75 미크론 두께 연신은 마일러 시트(Mylar Sheet)에 가하고, 질소 대기하에서 Fusion D 램프에서 UV광의 1Joule/때에 노출시켜서 경화하여 경화된 외부 1차막을 형성한다. 시료 방사선-경화성 잉크 조성물의 5 <u>내지 10</u> 미크론 연신은 경화된 외부 1차막에서 형성된다. 상기 잉크 조성물이 공기중에서 Fusion D 램프에서 UV광의 1Joule/때에 노출시켜서 경화하여 경화된 잉크

1 1 **1 1 1** i

. . . .

. . . .

코팅재를 형성한다. 방사선-경화성 매트릭스 조성물의 75 미크론 두께의 연신은 잉크 코팅재에서 형성 된다. 상기 매트릭스 조성물이 질소대기하에서 Fusion D 램프에서 UV광의 1Joule/때에 노출시켜서 경화 하여 잉크 코팅재상에서 경화된 매트릭스 물질을 형성한다.

형성된 다층막의 스트립은 약 6.4mm 내지 약 12.7mm의 너비를 갖도록 자른다. 각 스트립의 한쪽 말단에서, 상기 매트릭스 물질의 일부가 나이프를 사용하여 잉크 코팅재에서 분리된다. 매트릭스 물질의 분리된 부분에 힘을 가하여 잉크 코팅재로부터 남은 매트릭스 물질을 벗긴다. 남은 매트릭스 물질이 잉크코팅재에서 깨끗하게 벗겨지면, 잉크 코팅재는 본래대로 남고, 상기 매트릭스 물질이 부서지지 않아, 상기 잉크 코팅재가 미드-스팬 접근 시험을 통과했다.

실시예

<u>실시예 1-5</u>

본 실시예는 본 발명에 따른 2차 아미노 실리콘-항유 이형 첨가제를 포항하는 잉크 베이스 조성물 및 잉크 조성물을 설명한다. 상기 첨가제는 첨가제 A로 나타낸 2차 아미노 폴리디메틸실록산이다. 상기 잉크 베이스 조성물 및 잉크 조성물은 하기 표 1에 개시되어 있다.

[# 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
	맑은 잉크 베 이스	백색	적색	황색	청색
올리고머 A	30.45	26.00	23.52	24.35	26.58
PETTA	15.26	13.03	11.79	12.20	13.32
TMPTA	9.10	7.77	7.03	7.28	7.94
HDDA	7.13	6.09	5.51	5.70	6.22
IBOA	7.03	6.00	5.43	5.62	6.14
올리고머 B	20.00	17.07	15.45	16.00	17.46
BHT	0.57	0.49	0.44	0.46	0.50
청가제 A	3.88	3.31	3.00	3.10	3.39
광개시제 A	2.00	1.71	1.55	1.60	1.75
광개시제 C	4.58	3.91	3.54	3.66	4.00
착색제:백색	0.0	14.38	2.38	10.56	1.00
착색제:황색	0.0	0.00	0.00	9.21	0.00
착색제:적색	0.0	0.00	16.01	0.00	0.00
착색제:청색	0.0	0.00	0.00	0.00	11.45
안정화제 A	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
전체	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

실시예 1-5의 조성물 각각은 상기에 기술된 브레이크아웃 및 미드-스팬 접근 시험에 따라 그의 이형성을 시험한다. 상기 조성물 모두는 매우 좋은 이형성을 나타낸다. 매트릭스 물질이 쉽게 섬유에서 제거되고, 잔류하는 매트릭스 물질이 섬유에 부착되지 않으며, 상기 매트릭스 물질이 섬유로부터 잉크 코팅재를 제거하지 않는다.

실시에 6-7

. [[]] .

본 실시예는 본 발명에 따라 제조된 잉크 조성물을 설명하며, 상기 실리콘-함유 이형제는 첨가제 B이다. 상기 조성물 및 미드-스팬 접근 시험 결과가 하기 표 2에 개시되어 있다:

+ + + +

[# 2]

성분	실시예 6	실시예 7
올리고머 A	31.35	32.31
HDDA	21.83	22,48
올리고머 C	20.90	21.54
첨가제 B	2.20	2.27
ВНТ	0.48	0.50
광개시제 A	1.37	1.41
광개시제 B	2.75	2.83
광개시제 C	3.85	3.96
착색제:백색	15.02	1.00
착색제:청색	0.0	11.45
안정화제 A	0.25	0.25
전체	100.00	100.00
이드-스팬 접근	통과	통과

첨가제 F-R의 합성

본 합성은 잉크 베이스 및 잉크 조성물에 사용되는 3차-아미노 폴리디메틸실록산 이형제의 합성을 설명한다. 이형제(F)는 아크릴레이트 작용기 실록산 화합물(E)의 아크릴레이트기에 저분자량 2차 아민의 마이클(Michael) 아민 반응을 사용하여 제조된다. 다른 이형제가 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성을 위해서 상기에 기술된 바와 같은 방법을 사용하여 제조된다. 3차 아미노 실리콘-함유 이형제를 제조하는데 사용되는 화학약품은 하기 표 3에 개시되어 있다:

[# 3]

성분	Ex.F	Ex.G	Ex.H.	Ex.J	Ex.K	Ex.L	Ex.M	Ex.N	Ex.P	Ex.Q	Ex.R
디메틸에탄올아민				5.72					11.6 1	10.8 9	11.4 5
디에탄올 아민	12.1 4										
1-에틸-3-히드록시 피페리딘		16.2 7						8.28			
히드록시에틸 모르 폴린			8.24		16.3 3						
디메틸 프로판올 아민						8.64	16.9 1				
1PD1				14.2 _4							28.5
TMD I	i.	26.0 5	13.2 6		26.0 3	13.2	25.8 5	13.2 5	27.4 6		
DESW										31.9 9	
첨가제 D			78.5	80.0 4		78.1 6		18.4 7			
첨가제 C		57.6 8			57.6 4		57.2 4		60.9 3	57.1 2	60.0 5
청가제 E	87.8 6									,	
전체	100	100	100	100	100	100	100_	100	100	100_	100

실시예 8-13 및 실험 A-D

3차 아미노 폴리디메틸실록산 이형제 F, P 및 R은 하기 표 4에 개시된 바와 같이 잉크에 첨가된다. 비교를 위해서, 아미노히드로카본이 또한 실험 a 내지 d에서 개시되어 있는 바와 같이 시험된다.

실시예 8-13 및 실험 a-d가 상기에 기술되어 있는 바와 같이 미드-스팬 접근을 시험한다.

[# 4]

성분	Ex.8	Ex.9_	Ex. 10	Ex. 11	Ex.12	Ex. 13	Ex.a	Ex.b	Ex.c	Ex.d
올리고머 A	30.32	31.24	30.32	31.24	30.32	31.24	30.32	31.24	30.32	31.24

HDDA	18.29	18.84	18.29	18.84	18.29	18.84	18.29	18.84	18.29	18.84
율리고머 C	15.82	16.30	15.82	16.30	15.82	16.30	15.82	16.30	15.82	16.30
첨가제 F	4.41	4.54								
첨가제 P			4.41	4.54						
청가제 R					4.41	4.54				
코카미드 DEA							4.41	4.54		
코카미도프로 필 DMA									4.41	4.54
BHT	0.48	0.50	0.48	0.50	0.48	0.50	0.48	0.50	0.48	0.50
광개시제 A	0.96	0.99	0.96	0.99	0.96	0.99	0.96	0.99	0.96	0.99
광개시제 B	3.86	3.97	3.86	3.97	3.86	3,97	3.86	3.97	3.86	3.97
광개시제 C	2.89	2.98	2.89	2.98	2.89	2.98	2.89	2.98	2.89	2.98
광개시제 D	7.70	7.94	7.70	7.94	7.70	7.94	7.70	7.94	7.70	7.94
착색제:백색	15.02	1.00	15.02	1.00	15.02	1.00	15.02	1.00	15.02	1.00
착색제:청색		11.45		11.45		11.45		11.45		11.45
안정화제 A	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
전체	100.0 0									
미드-스팬접근	통과	통과	통과	통과	통과	통과	실패	실패	실패	실패

3차 아미노 퓰리디메틸실록산 이형제를 포함하는 각 잉크(실시예 8-13)는 우수한 이형성을 보인다. 아미노히드로카본만을 갖는 잉크(실험 a-d)는 이형성을 나타내지 않는다.

본 발명은 바람직한 구체예에서 개시되었지만, 이는 본 발명을 제한하는 것이 아니며, 바람직한 구체예가 변형될 수 있다는 것은 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하다. 본 발명은 여기에 특별히 명시되어 있는 것 이외에 실시될 수 있다. 따라서, 본 발명은 청부된 청구의 범위의 정신 및 범위내 포함되는 모든 변형을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머의 방사선 경화에 효과를 줄 수 있는 충분한 양으로 존재하는 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선-경화성 잉크 베이스 코팅 조성물.

청구랑 2

경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머의 방사선 경화에 효과를 줄 수 있는 충분한 양으로 존재하는 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 외부 1차 코팅재, 잉크 코팅재, 완충 물질 또는 매트릭스 물질을 포함하는 그룹에서 선택되는 부재용의 방사선 경화성 광학성유 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘-함유 첨가제는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

$$\begin{bmatrix}
R^1 & R^2 \\
S & Si \\
R^3 & R^4
\end{bmatrix}$$

(상기 화학식 1에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 같거나 또는 다를 수 있으며, 각각은 지방족 또는 방향족 탄화수소이다.)

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

LIAA . TALLA.

상기 실리콘-함유 첨가제는 2차 아미노-작용기 폴리디메틸실록산, 3차 아미노-작용기 폴리디메틸실록산 또는 그의 혼합물을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크 베이스 조성물.

1 1 1 1 ...

청구항 5

제 1 항 또는 제 4항에 있어서,

착색제를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 착색제는 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크 베이스 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 착색제는 색소를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크 베이스 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 조성물로 피복되는 것을 특징으로 하는 광학섬유.

청구항 9

미복된 광학섬유의 적어도 하나는 최외부층으로 착색총을 포함하고, 상기 섬유는 매트릭스 물질로 피복되고, 경화되지 않은 상태에서 상기 착색층은 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포함하며, 적어도 두개의 피복된 광학섬유로 이루어진 것을 특징으로 하는 피복된 광학섬유 리본 조립체.

청구항 10

경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머의 방사선 경화에 효과를 줄 수 있는 충분한 양으로 존재하는 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노-작용기 폴리 이치환된 실록산과 에틸렌계 불포화된 화합물의 반응생성물을 포함하는 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선-경화성 잉크 베이스 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 에틸렌계 불포화된 화합물은 상기 2차 아미노작용기 폴리 이치환된 실록산과 상기 에틸렌계 불포화화합물의 반응 생성물이 에틸렌 불포화기를 실질적으로 갖지 않도록 오직 하나의 이중결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선-경화성 잉크 베이스 조성물.

89

본 발명은 경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포 함하는 광학섬유에 대해 잉크 베이스, 잉크 조성물, 외부 1차 조성물, 완충 물질 또는 매트릭스 물질용 의 방사선-경화성 조성물을 특징으로 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머의 방사선 경화에 효과를 줄 수 있는 충분한 양으로 존재하는 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선-경화성 잉크 베이스 코팅 조성물.

청구항 2

경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머의 방사선 경화에 효과를 줄 수 있는 충분한 양으로 존재하는 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 외부 1차 코팅재, 잉크 코팅재, 완충 물질 또는 매트릭스 물질을 포함하는 그룹에서 선택되는 부재용의 방사선 경화성 광학성유 코팅 조성물.

청구랑 3

. . . .

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

.

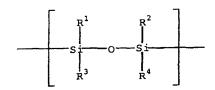
상기 실리콘-항유 첨가제는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

11111

1 1 1 1 1

1 1 1

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 같거나 또는 다를 수 있으며, 각각은 지방족 또는 방향족 탄화수소이다.)

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 실리콘-함유 첨가제는 2차 아미노-작용기 폴리디메틸실록산, 3차 아미노-작용기 폴리디메틸실록산 또는 그의 혼합물을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 잉크 베이스 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 4항에 있어서,

착색제를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서.

상기 착색제는 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크 베이스 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서.

상기 착색제는 색소를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크 베이스 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 조성물로 피복되는 것을 특징으로 하는 광학섬유.

청구항 9

피복된 광학섬유의 적어도 하나는 최외부층으로 착색층을 포함하고, 상기 섬유는 매트릭스 물질로 피복되고, 경화되지 않은 상태에서 상기 착색층은 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포함하며, 적어도 두개의 피복된 광학섬유로 이루어진 것을 특징으로 하는 피복된 광학섬유 리본 조립체.

청구항 10

경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량 체 또는 올리고머의 방사선 경화에 효과를 줄 수 있는 충분한 양으로 존재하는 상기 단량체 또는 올리고 머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노-작용기 폴리 이치환된 실록산과 에틸렌계 불포화된 화합물의 반응 생성물을 포함하는 실리콘-함유 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선-경화성 잉크 베이스 조성 물.

청구랑 11

제 10 항에 있어서,

상기 에틸렌계 불포화된 화합물은 상기 2차 아미노작용기 폴리 이치환된 실록산과 상기 에틸렌계 불포화 화합물의 반응 생성물이 에틸렌 불포화기를 실질적으로 갖지 않도록 오직 하나의 이중결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선-경화성 잉크 베이스 조성물.

出ಳ

본 발명은 경화되지 않은 상태에서 방사선-경화성 작용기를 갖는 적어도 하나의 단량체 또는 올리고머; 상기 단량체 또는 올리고머에 대한 광개시제; 및 2차 아미노 또는 3차 아미노 실리콘-함유 첨가제를 포 함하는 광학섬유에 대해 잉크 베이스, 잉크 조성물, 외부 1차 조성물, 완충 물질 또는 매트릭스 물질용 의 방사선-경화성 조성물을 특징으로 한다.

4 4 4 3